Ueber die Schwindung von Legierungen.

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

DISSERTATION.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Friedrich Boehm aus Borsigwerk (O.-S.).

Düsseldorf
Verlag Gießerei-Verlag G. m. b. H.
1930

Referent: Professor Dr. Sauerwald.
Korreferent: Professor Diepschlag.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Dezember 1929.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Ueber die Schwindung von Legierungen.

(Die Schwindung der Cu-Sn-Legierungen, Ausdehnung bei Beginn der Erstarrung. — Einfluß der Gasatmosphäre, der Konzentrationsänderungen der Mischkristalle, Umkristallisationen.)

Der technische Schwindungsvorgang ist zum Teil durch den Ausdehnungskoeffizienten und den Einfluß etwa auftretender Umwandlungen und Aenderungen der Zusammensetzung von Mischkristallen festgelegt.

Außerdem machen sich Einflüsse der jeweiligen Gießbedingungen geltend, deren Größe — ganz allgemein gesagt — stark von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt[1]).

Die hauptsächlichsten Einflüsse dieser Art sind zunächst in Temperaturunterschieden im Gußkörper und in der Gießform zu sehen. Die Gießform ist im allgemeinen thermischen Einflüssen unterworfen und muß dadurch das Volumen und die linearen Abmessungen des Abgusses beeinflussen. Die Temperaturunterschiede im abkühlenden Körper können durch das Auftreten innerer Spannungen zu plastischer Verformung führen. Als weiterer wesentlicher Faktor ist die Gasausscheidung zu nennen, die besonders nach bereits erfolgter Krustenbildung eine Formänderung des Gußkörpers verursachen kann. Außerdem sind noch besonders Dichteunterschiede zwischen flüssiger und fester Phase, das Auftreten nichtstabiler Zustände, Kristallseigerung und Blockseigerung als weitere Möglichkeiten der Variation der Schwindungszahl anzusehen[1]).

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die Schwindungen von mehreren Kupfer-Zinn-Legierungen zu untersuchen, von denen Werte für die Konzentrationen mit 30 und 20% Sn bereits in den schon genannten früheren Arbeiten[1]) festgestellt worden waren. Insbesondere sollte dabei das Wesen etwaiger Ausdehnungen, die unmittelbar vor Beginn der Schwindung beobachtet worden waren, einer eingehenden Untersuchung unterzogen werden.

Schwindungsmessungen mit den genannten Legierungen sind schon von anderen Seiten ausgeführt worden. Dort kamen aber, abgesehen von den unter [1]) genannten Untersuchungen ausschließlich die sogenannten technischen Schwindungsmesser zur Anwendung, bei denen Metall in eine Sandform gegossen und die Bewegung des erstarrenden Metalls durch eine Uebertragungsvorrichtung angezeigt wird. Dadurch können sich aber gerade die Einflüsse geltend machen, deren Ausschaltung wir früher[1]) für notwendig erachtet haben, um die wirkliche Bewegung des Metalles festzustellen. Aus diesem Grunde können die auf diese Weise ermittelten Schwindungszahlen nur für die Bedingungen gelten, unter denen sie gewonnen wurden. Als die wesentlichsten Untersuchungen dieser Art seien besonders die von Keep[2]), Wüst[3]) und Turner[4]) hervorgehoben. Ueber dieses Schrifttum ist in den früheren Arbeiten[1]) schon berichtet worden.

Sämtliche Schwindungszahlen, die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt werden, sind angegeben als der prozentuale Unterschied der linearen Dimensionen eines Metallkörpers unmittelbar nach oder während der Erstarrung aus der Schmelze gegenüber den Dimensionen nach Abkühlung auf Raumtemperatur. Bei dem Vorhandensein einer anfänglichen Ausdehnung werden die Werte um den entsprechenden Betrag vermehrt.

Versuchsanordnung[5]).

Das Metall wird in einer schwach geneigten Quarzrinne zum Schmelzen gebracht. An dem tieferen Ende legt sich dabei das Metall um das dort angeschweißte Thermoelementschutzrohr. Das andere Ende des Metalls ist nach der Erstarrung als frei bewegliche Metallzunge ausgebildet. Die Bewegung des freien Endes wird durch einen dort eingelegten Quarzstab übertragen und mit einem Mikroskop beobachtet. Durch Beobachtung einer Kontrollmarke wird die Eigenbewegung der Rinne ausgeschaltet. Ueber die ganze Apparatur wird ein Ofen geschoben, in dem sich infolge seiner großen Maße Temperaturunterschiede gut ausgleichen. Da der Ofenraum abschließbar ist, können beliebige Gase über das erstarrende Metall geleitet werden.

Es wurde wegen der sonst störenden Oxydation in einem Schutzgase, und zwar zunächst in Wasserstoffatmosphäre, gearbeitet. Wasserstoff ist in den untersuchten Metallen löslich und kann auf die Schwindung einwirken. Um diese Effekte festzustellen, wurden Parallelversuche mit Argon, das unlöslich ist, ausgeführt. Bei diesen Versuchen mußte jedoch das Metall zunächst mit Wasserstoff behandelt werden, damit unter seinem reduzierenden Einfluß ein gutes Zusammenschmelzen stattfand. Sein Einfluß wurde durch mehrere hintereinander erfolgende Erstarrungen in Argon ausgeschaltet. Um die Ausführungsart der betreffenden Versuche kurz wiederzugeben, ist im folgenden eine schematische Bezeichnung eingeführt. Danach bedeutet z. B. H_2/A—A: Aufheizen bis zum Schmelzen in Wasserstoff, zweimalige Erstarrung in Argon (wobei selbstverständlich

[1]) Vgl. die Abhandlung von F. Sauerwald: Ueber die Schwindung der Metalle und Legierungen. Die Gießerei 1930, Heft 33, S. 793/95; ferner F. Sauerwald, E. Nowak und H. Juretzek: Ztschr. f. Physik 1927, Bd. 45, S. 650.

[2]) Stahl u. Eisen 1895, S. 894.

[3]) Metallurgie 1909, S. 775, 1912, S. 303. Mitt. K.-W.-Inst. Eisenforsch. 1922, S. 105.

[4]) Inst. of Met. 1911, S. 192.

[5]) Näheres vgl. die unter [1]) genannte Abhandlung.

dazwischen auch eine Erhitzung in Argon liegt), Ablesung der Schwindung bei der letzten Erstarrung.

Versuchsergebnisse.

1. Legierung 40% Sn, 60% Cu.

Es wurden in Wasserstoffatmosphäre zwei Versuche ausgeführt. Zur Deutung der thermischen Effekte soll das Zustandschaubild der Kupfer-Zinn-Legierungen von Bauer und Vollenbruck[6]) (s. Abb. 1) herangezogen werden. In Abb. 2 ist eine der erhaltenen Abkühlungs- und Schwindungskurven wiedergegeben. Die durch das Zustandschaubild ausgedrückten Vorgänge bei der Abkühlung finden sich in den Abkühlungskurven wieder. Kleine Abweichungen

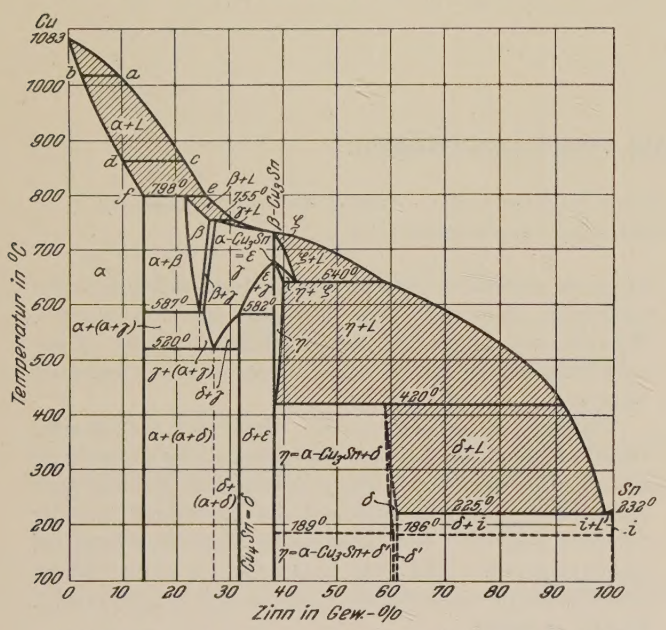

Abbildung 1. Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild der Kupfer-Zinn-Legierungen nach O. Bauer und O. Vollenbruck.
(Im rechten Teil der Abb. 1 ab 40% Sn ist der Buchstabe δ durch ϑ zu ersetzen.)

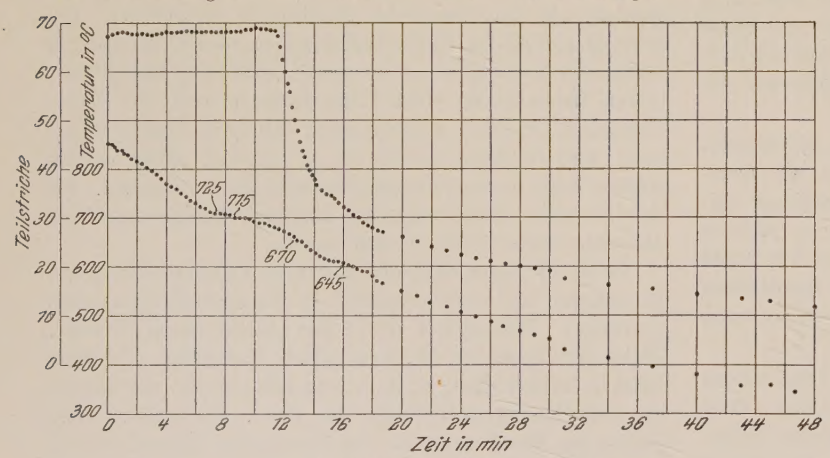

Abbildung 2. V_1, 60 Cu, 40 Sn.
(Nur die angeschriebenen Temperaturen sind korrigiert.)

lassen sich durch die langgestreckte Form des Metallkörpers und durch die in ihm noch vorhandenen geringen Temperaturunterschiede erklären.

Die thermischen Vorgänge beeinflussen natürlich den Schwindungsvorgang, die Schwindungskurve verläuft zunächst horizontal, der Maßstab wird von der flüssigen Schmelze noch nicht mitgenommen. Dieser Zustand ändert sich hier erst, nachdem das Kristallisationsintervall durchlaufen ist. Wenn die Schmelze völlig erstarrt ist, setzt die Schwindung ein. Die Kurve verläuft zunächst sehr steil und erfährt bei der Umwandlung der ζ-Mischkristalle eine Abflachung.

Der mittlere Wert der Schwindung beträgt 2,38%. Eine Ausdehnung scheint nicht vorzuliegen, die Unregelmäßigkeiten auf der Horizontalen liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

2. Legierung Cu_3Sn (61,64% Cu, 38,36% Sn).

Diese Legierung bildet eine selbständige Kristallart und ist als Verbindung charakterisiert, sie besitzt keinen Schmelzbereich, sondern einen Schmelzpunkt. Bei der Abkühlung aus der flüssigen Phase scheidet sie sich primär als β-Cu_3Sn aus bei 730° und erfährt bei 676° eine Modifikationsänderung in α-Cu_3Sn.

Die Schwindung setzt kurz nach völliger Erstarrung mit steilem Kurvenabfall ein, der durch die Umwandlung in α-Cu_3Sn eine Verzögerung erhält, auf die nachher dann wieder ein steiler Abfall einsetzt (Abb. 3).

Im Gegensatz zum Zustandschaubild, das hier ein Nullwerden des Schmelzintervalles verlangt, zeigen sämtliche drei Versuche zwei um 9 bzw. 10° auseinanderliegende Knickpunkte. Das Auftreten dieser beiden nur weniges auseinanderliegenden Knickpunkte läßt sich einmal damit erklären, daß bei der hier gegebenen Anordnung der Meßstelle eine so exakte Erfassung der Umwandlungen nicht in dem Maße möglich ist, wie es bei den Untersuchungen, die eigens für die thermischen Vorgänge durchgeführt werden, der Fall ist. Anderseits kommt noch hinzu, daß bei der Herstellung der Legierung und wohl auch beim Versuch selbst ein Abbrand an Zinn die Konzentration ein wenig nach der Kupferseite zu verschoben hat. In der Tat erscheint bei 580 bzw. 570° ein Haltepunkt, der die Umwandlung $\varepsilon + \gamma \rightarrow \delta + \varepsilon$ kennzeichnet. Sein Vorhandensein in den vorliegenden Abkühlungskurven wird durch die Annahme einer kleinen Konzentrationsverschiebung gerechtfertigt. Die Umwandlung der Verbindung β-Cu_3Sn in α-Cu_3Sn tritt auf der Schwindungskurve bei etwa 660° auf[7]). Es zeigte sich, daß bei dieser Versuchsreihe ein durch Gasatmosphäre bedingter Einfluß nicht zu erkennen ist.

Der Mittelwert der Schwindung ist 2,53%.

3. Legierung Cu_4Sn (68,18% Cu, 31,82% Sn).

Eine Legierung dieser Zusammensetzung ist bei der Abkühlung aus der flüssigen Schmelze durch folgende Vorgänge gekennzeichnet:

1. Bei etwa 750° erfolgt primäre Ausscheidung von γ-Mischkristallen.
2. Diese Erstarrung des Restes der Schmelze ist bei etwa 740° beendet.
3. Bei 582° entsteht durch Umsetzung im festen Zustand die chemische Verbindung Cu_4Sn, die auch als δ-Kristallart bezeichnet wird.

In der Zahlentafel 1 sind die Ergebnisse der Versuche, in Abb. 4 ein Beispiel für die Kurven mitgeteilt.

Nachdem die Versuche 5 und 6 im Wasserstoffstrom ausgeführt waren, sollte eine Legierung derselben Zusammensetzung in Argon gemessen werden. Aus den im Kapitel über die Versuchsausführung näher beschriebenen Gründen ergab dieser Versuch keinen befriedigenden Verlauf. Die Wiederholung des Versuches mit veränderter Gasgeschwindigkeit hatte keinen besseren Erfolg. Die Oxydschichten um die einzeln eingesetzten Bronzestücke verhinderten das Zu-

[6]) Mitt. a. d. Mat.-Prüf.-Amt, Berlin 1922.

[7]) Der entsprechende Effekt auf der Abkühlungskurve tritt hier, wie auch sonst meist, etwas später auf.

Zahlentafel 1.

Versuch	Material	Gas	Effekte auf der Temperaturkurve			Effekte auf der Schwindungskurve bei den angegebenen Temperaturen		
			1	2	3	1	2	3
5	neu	$H_2/\underline{H_2}$	—	730	568 u. 557	horizontal	horizontal	geringe Verzögerung
6	von 5	$H_2/\underline{H_2}$	739	—	568			
7	neu	$A/\underline{A}$	734	722 u. 711	574			
8	neu	$H_2/A—\underline{A}$	752	743	—			
9	von 8	$H_2/A—\underline{A}$	748	740	578			normal

sammenfließen zu einem zusammenhängenden Körper. Erst die voraufgehende Schmelzung in Wasserstoff (s. Versuche 8 und 9) ermöglichten einwandfreies Messen.

Die Effekte der vorliegenden Abkühlungskurven bestätigen die oben aufgeführten Kristallisationsvorgänge.

Die Schwindungskurven verlaufen horizontal, bis die Temperatur unter die Soliduslinie gesunken ist. Die Versuche 8 und 9 (Versuch 7 muß aus den oben erwähnten Gründen aus der Betrachtung ausscheiden) scheinen eine Tendenz nach einer Ausdehnung aufzuweisen. Sie ist in beiden Fällen minimal und erscheint in Versuch 8 überhaupt nur angedeutet. Jedoch erscheint es auffällig, daß der Beginn der Ausdehnung unmittelbar nach dem Eintritt in das Schmelzintervall liegt. Die Kurven verlaufen dann horizontal weiter bis zum Beginn der Schwindung. Diese verläuft weniger steil und mit größerer Regelmäßigkeit als in der vorigen Versuchsreihe. Bei der Umwandlung in Cu_4Sn macht sich auch hier ein thermischer Effekt geltend, der den auf der Abkühlungskurve liegenden zeitlich genau entspricht.

Bei dieser Versuchsreihe gelang es nicht, die Gesamtschwindung direkt zu messen. Der Bronzekörper zerriß jedesmal bei der Abkühlung und verschob dabei den Meßstab, so daß eine sinngemäße Ablesung an dem erkalteten Material nicht möglich war. Es konnte festgestellt werden, daß dieser Vorgang unterhalb von 200° eintrat, bei Versuch 9 wurde er genau bei 170° beobachtet. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, daß die Kristallart Cu_4Sn ein sehr harter und spröder Körper ist, wie Bauer und Vollenbruck in ihrer Arbeit angeben. Nach den Untersuchungen von Haughton und Turner[8]) eignet der Verbindung Cu_4Sn der Höchstwert der Härte von allen zwischen Kupfer und Zinn möglichen Legierungen. Die Eigenschaft ermöglicht das Auftreten von inneren Spannungen, die dann das Zerspringen des Körpers herbeiführen[9]). Da bei dem Versuche 9 zahlreiche Ablesungen bis 170° vorliegen, und da der ganze Verlauf dieses Versuches bis dahin als einwandfrei erachtet werden kann, wurde die Schwindung durch Extrapolation aus den vorliegenden Werten berechnet. Sie ergibt sich zu 2,02%.

4. Legierung 10% Sn, 90% Cu.

Nach dem Zustandschaubild von Bauer und Vollenbruck beginnt eine Bronze dieser Zusammensetzung bei der Abkühlung aus der Schmelze bei 1010° α-Mischkristalle auszuscheiden, bis bei 870° alles völlig erstarrt. Eine Umwandlung im festen Zustande tritt dann nicht mehr auf. Wie Bauer und Vollenbruck jedoch selbst angeben, ist die Diffusionsgeschwindigkeit zwischen Kupfer und Zinn nur sehr gering, so daß es einer außerordentlich geringen Abkühlungsgeschwindigkeit bedarf, damit sich das endgültige Gleichgewicht zwischen den zuerst auskristallisierenden, kupferreichen Mischkristallen und der zinnreichen Schmelze einstellen kann. In der Wahl einer verschieden großen Abkühlungsgeschwindigkeit ist vermutlich der Grund zu suchen, daß die Lage der Löslichkeitsgrenzen des Kupfers für Zinn in den verschiedenen vorliegenden Diagrammen verschieden angegeben wird. Die Grenze der Lösungsfähigkeit des Kupfers für Zinn im festen Zustande wird von Bauer und Vollenbruck bei 13,9% Sn gefunden, während in älteren Arbeiten[10]) dieser Wert mehr oder minder nach der Kupferseite zu verschoben erscheint. Unter den zeitlich nach der Arbeit von Bauer und Vollenbruck erschienenen Untersuchungen gibt die von Isihara den Erstreckungsbereich der α-Mischkristalle bei 790° bis 10% Sn an, und die Linie verläuft von dort ab senkrecht bis zur Raumtemperatur. Bei Stockdale[11]) steigt die Löslichkeitsgrenze von 13,3% (800°) bis 16,0% Sn (500°) an, während die Ergebnisse Matsudas auch hierin mit Bauer und Vollenbruck

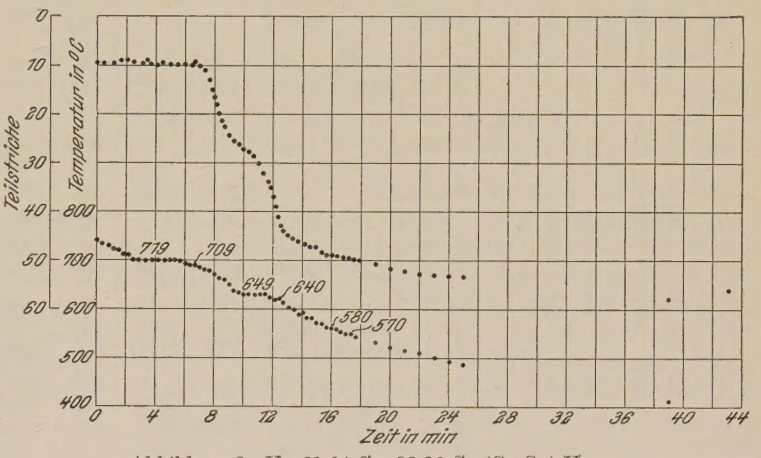

Abbildung 3. V_3, 61,64 Cu, 38,36 Sn (Cu_3Sn) H_2.
(Nur die angeschriebenen Temperaturen sind korrigiert.)

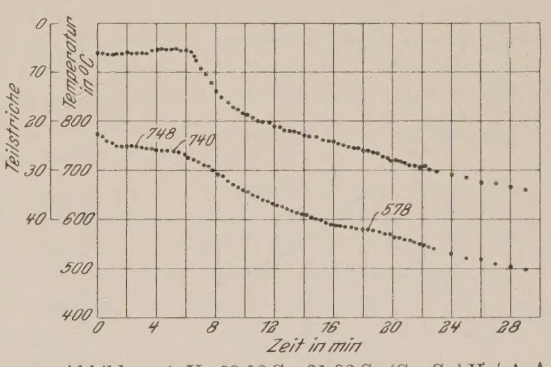

Abbildung 4. V_9, 68,18 Cu, 31,82 Sn (Cu_4Sn) H_2/-A-$\underline{A}$.
(Temperaturen korrigiert.)

[8]) Volume change in the Alloys of Copper with Tin. Journ. Inst. of Metals. Vol. 6, 1911, S. 192.

[9]) Hierfür könnte auch noch die Annahme einer Umwandlung bei dieser Temperatur herangezogen werden.

[10]) Heycock und Neville: Phil. Trans. Royal Soc. London 1897, Ser. A, Vol 189, S. 63; Shepherd und Blough: J. Phys. Chem. 1906, S. 515; Giolitti und Tavanti: Gaz. chim. Ital. 1908, S. 209; Hoyt: Journ. Inst. Metals 1913, Nr. 2, Vol. 10, S. 235.

[11]) Stockdale: Journ. Inst. Metals 1925, Nr. 2, S. 111.

Zahlentafel 2.

Versuch	Gas	Messung	Betrag in %			Beginn in °C				Effekte der Temperaturkurve		Bemerkungen
			Schwindung vor der Ausdehnung	Ausdehnung	Gesamtschwindung	Schwindung vor der Ausdehnung	Ausdehnung	Hauptschwindung	Verzögerung bei der Ausdehnung	1	2	
19	H_2/A—A	A	0,16	0,12	1,65	897	870	790	—	997	885 u. 789	
20	H_2/H_2—H_2—A—A	1. H_2	—	0,437	—	—	950	785	920	995	785	
		2. A	0,02?	0,194	—	910?	890	777	—	996	777	Zapfen nicht völlig umflossen
		3. A	0,102	0,120	1,26	925	885	755	—	985	785	
21	H_2/H_2—H_2—H_2—A	1. H_2	—	0,372	—	—	970	790	930—876	1000	790	
		2. H_2	—	0,274	—	—	980	790		1000	790	
		3. A	0,163	0,140	1,28	900	865	770		990	770	
22	H_2/H_2—H_2—H_2 . .	1. H_2	—	0,290	—	—	940	790	900—856	990	790	
		2. H_2	—	0,272	—	—	930	790	890—845	995	790	
		3. H_2	—	0,258	1,70	—	925	780	900—860	995	(780)	Zapfen gelöst
23	H_2/H_2—A—A . .	1. H_2	—	0,449	—	—	950	780	905—855	1000	—	Rinne exzentrisch gelagert
		2. A	0,039?	0,091?	—	883	850	775	—	(1000)	—	Mark. zus. gestoßen
		3. A	0,075?	0,065?	1,22	837?	775?	720?	—	995	775	Zapfen nicht völlig umflossen
24	H_2/H_2—A—A . .	1. H_2	—	—	—	—	920	780	900—840	990	780	Rinne exzentrisch im Ofen
		2. A	—	—	—	880	855	770	—	990	770	
		3. A	—	—	—	930	870	770	—	990	790	Meßstelle gelöst
25	H_2/H_2—A—A . .	1. H_2	—	0,251	—	—	932	780	885—865	1000	785	Rinne exzentrisch gelagert
		2. A	0,136	0,098	—	900	860	780	—	1000	790	
		3. A	0,156	0,240	1,25	940	900	782	—	1000	790	Zapfen abgebrochen
27	H_2/H_2—A—A . .	1. H_2	—	0,333	—	—	920	793	—	1000	800	geringere Abkühlungsgeschwindigkeit
		2. A	0,029	0,138	—	900	870	790	—	800	—	
		3. A	fast 0	0,220	1,36	(932)	900	793	—	—	—	
28	H_2/H_2—A—A . .	1. H_2	—	0,230	—	—	938	790	900—855	1000	800	
		2. A	0,155	0,155	—	925	863	790	—	1000	790	
		3. A	0,136	0,155	1,33	910	870	790	—	1000	800	

völlig übereinstimmen. Nach den neuesten Untersuchungen von Hansen[11a]) erreicht die Löslichkeitsgrenze ein Maximum bei der Konzentration von 16% Sn bei 518°. Bis dahin würde dieser Kurvenverlauf den von Stockdale aufgestellten Ergebnissen entsprechen. Von 518° an vermindert sich die Lösungsfähigkeit des Kupfers, um bei Raumtemperatur den von Bauer und Vollenbruck angegebenen Wert von 14% Sn zu erreichen. Nach dem oben erwähnten Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit scheinen die Angaben mit dem größeren Erstreckungsbereich der α-Mischkristalle am ehesten einem vollständigen Gleichgewicht zu entsprechen. Deshalb sind die Ergebnisse von Bauer und Vollenbruck für die weitere Betrachtung und den Vergleich mit den in dieser Arbeit gefundenen Werten besonders herangezogen worden.

Einige Versuche mit einmaliger Erstarrung lieferten kein klares Ergebnis.

Um den Einfluß der Gasatmosphäre auf den Schwindungsverlauf näher zu untersuchen, wurden weitere Versuche bei mehrfacher Erstarrung in Wasserstoff- und Argonatmosphäre ausgeführt, die in Zahlentafel 2 zusammengestellt sind.

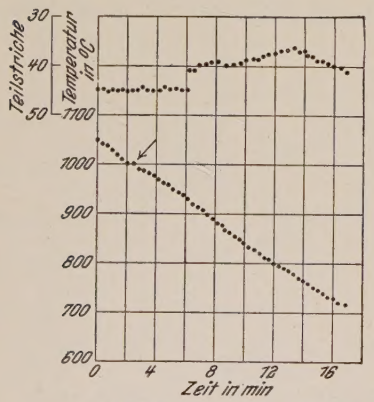

Abbildung 5. V_{25}, 90 Cu, 10 Sn, 1. Erstarrung: H_2. (Temperaturen korrigiert.)

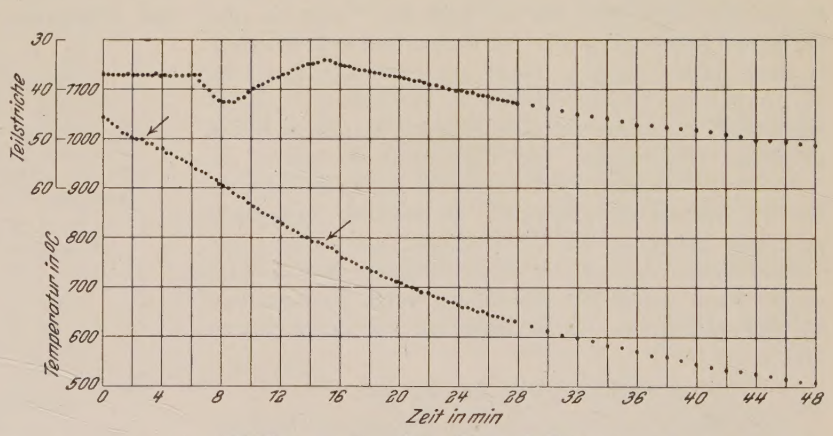

Abbildung 6. V_{25}, 90 Cu, 10 Sn, 3. Erstarrung: A. (Temperaturen korrigiert.)

Beim Vergleich der Schwindungskurven dieser Versuche (Abb. 5 und 6) fällt sofort ein wesentlicher Unterschied zwischen den Messungen in Wasserstoff und denen in Argon auf. Bei den Versuchen in Wasserstoff tritt unmittelbar aus der Horizontalen heraus ein Anstieg der Schwin-

[11a]) Mitt. Mat. 1929, Sonderheft 5.

dungskurve ein, also eine Ausdehnung. Dieser Anstieg der Schwindungskurve verläuft zunächst ziemlich steil, um etwas später eine Verzögerung aufzuweisen. Das Maximum der Ausdehnung ist zugleich der Beginn der Schwindung. Die Ausdehnung setzt in dem Bereich von 920 bis 980° ein, meist ungefähr bei 930°. Die Schwindung beginnt bei allen Versuchen bei fast derselben Temperatur, bei 800° bzw. ein wenig darunter. Die Abkühlungskurven weisen an den entsprechenden Stellen einen Haltepunkt auf.

Einen wesentlich anderen Kurvenverlauf zeigen die Messungen in Argongas. Aus der Horizontalen heraus erfährt die Kurve zunächst einen Abfall, das heißt eine Schwindung setzt ein. Dann zeigt die Kurve eine Richtungsänderung und drückt somit eine Ausdehnung aus, die bis zu einem Maximum ansteigt, um dann in die endgültige Schwindung überzugehen. Die Erscheinung der Schwindung vor der Ausdehnung ist bei den Messungen in Argon, denen schon eine Erstarrung in der gleichen Atmosphäre vorangegangen ist, wesentlich ausgeprägter als bei den Messungen, die unmittelbar auf eine Erstarrung in Wasserstoff folgen. Die Schwindung vor der Ausdehnung setzt in dem Temperaturgebiet zwischen 880 und 940° ein, der Wendepunkt der Kurve, also der Beginn der Ausdehnung liegt ungefähr bei 870°, das Maximum der Ausdehnung und somit der Beginn der eigentlichen Schwindung liegt etwas unterhalb von 800°, also bei genau derselben Temperatur, bei der auch die Schwindung im Wasserstoffstrom beginnt. Hier zeigen auch wiederum die Abkühlungskurven einen Haltepunkt.

Sämtliche Abkühlungskurven zeigen bei etwa 1000° einen Knickpunkt, der dem Eintritt in den Schmelzbereich entspricht.

An dieser Stelle seien noch einige Angaben über weitere Feststellungen bei diesen Versuchen gemacht.

In dieser Versuchsreihe wurde folgendes festgestellt:

1. Die Wasserstoffdiffusion ist von der Zeit abhängig.
2. Die Anzahl der vorangegangenen Erstarrungen in Wasserstoff beeinträchtigt den Schwindungsverlauf in Argon nicht.
3. Es ist bei der vorliegenden Versuchsanordnung für den Schwindungsverlauf praktisch gleichgültig, an welcher Stelle des Bronzekörpers die Erstarrung zuerst einsetzt. Dies ist daraus zu ersehen, daß dieselben Werte erhalten werden, wenn die Rinne im Ofen exzentrisch gelagert wird.

Von besonderer Bedeutung ist weiterhin der Versuch 28 (Abb. 7).

Versuch 28. $H_2\underline{H}/_2$—$\underline{A}$—$\underline{A}$. Es sollte bei dieser Legierung die Frage geklärt werden, ob beim Wiederaufheizen einer bereits erstarrten Legierung eine Umkehrung der Ausdehnung im heterogenen Gebiet, wie sie bei der Abkühlung erhalten worden war, sich ergeben würde. Dies muß dann der Fall sein, wenn die Ausdehnung durch Konzentrationsänderung des Mischkristalls bedingt ist, die bei der Erwärmung entgegengesetzt der bei der Abkühlung verläuft[1]). Wird also nachgewiesen, daß im heterogenen Gebiet eine derartige reversible Längenänderung eintritt, ist dies der Beweis dafür, daß sie durch eine solche Konzentrationsänderung verursacht ist; denn bei allen anderen Einflüssen ist auf eine Reversibilität der Längenänderung nicht zu rechnen. Um diesen Versuch durchzuführen, wurde die Beobachtung der Marken am Schwindungsmesser vom Beginn bis zum Ende einer Reihe von Abkühlungen und Erhitzungen ununterbrochen durchgeführt.

1. Messung: H_2 (Abb. 7). Die Ausdehnung beginnt bei 938° und zeigt eine Verzögerung in dem Bereich von 900

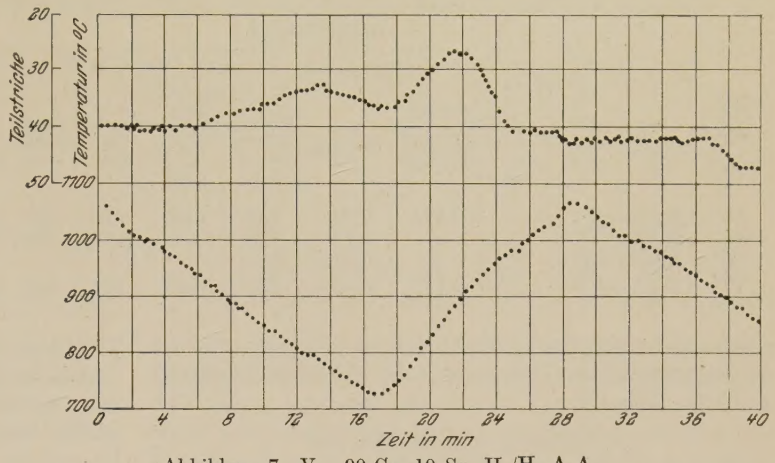

Abbildung 7. V_{28}, 90 Cu, 10 Sn, $H_2/\underline{H}_2$-$\underline{A}$-$\underline{A}$.
1. Abkühlung und Wiedererhitzung.

bis 855°. Bei 790° — ganz genau entsprechend einem Haltepunkt auf der unteren Kurve — setzt die Schwindung ein. Bei 730° wurde der Heizstrom wieder angestellt. Von diesem Punkte an setzt eine beträchtliche Ausdehnung ein, die über die vorhergegangene Ausdehnung bei der Abkühlung hinausgeht. Bei 875° wendet sich die Kurve und zeigt eine Kontraktion an, obwohl die Temperatur weiter ansteigt. Dieser Abfall der Schwindungskurve geht ungefähr bis zu dem ursprünglichen Stand der Meßmarke zurück. Von da ab verläuft sie ungefähr horizontal weiter bis zur zweiten Messung. Dem Eintritt in den horizontalen Verlauf entspricht auf der Temperaturkurve ein Haltepunkt bei 985°.

2. Messung: A. Die Schwindung vor der Ausdehnung setzt bei 925° ein, die Ausdehnung reicht von 863 bis 790° (Haltepunkt auf der unteren Kurve bei 790°). Die darauffolgende Schwindung wird wieder bei 745° unterbrochen. Beim Wiederaufheizen macht sich wiederum eine starke Dilatation geltend, die ihr Maximum bei 885° erreicht. Dann setzt eine Kontraktion ein, die die Stellung der Marke bis zum ursprünglichen Stand verändert. Ein entsprechender Haltepunkt auf der unteren Kurve ist nicht festzustellen. Im allgemeinen entspricht dieser ganze Vorgang dem Verlauf bei der ersten Wiederaufheizung.

3. Messung: A. Die Schwindung vor der Ausdehnung wirkt sich von 910° an aus, während der Ausdehnung der Temperaturbereich von 870 bis 790° entspricht. Auf der Temperaturkurve liegt der Haltepunkt bei 800°.

Das wesentliche Ergebnis dieses Versuches liegt in dem Erkennen der Tatsache, daß der Bronzekörper beim Wiederaufheizen ein reversibles Verhalten gegenüber der Abkühlung zeigt. Zu bemerken ist noch, daß in einer nachfolgenden Arbeit[12]) der Kurvenverlauf dieses Versuches völlig reproduziert worden ist.

Die bei diesen Legierungen erhaltenen Mittelwerte sind folgende: Die Ausdehnungen in Wasserstoff betragen 0,25 bis 0,45%, die Ausdehnungen in Argon betragen 0,24% im Mittel. Die Schwindung vor der Ausdehnung reicht bis zu 0,16%. Die Gesamtschwindung hat einen Durchschnittswert von 1,28%, wenn man die beiden Versuche nicht mit einbezieht, deren Wert aus dem Rahmen fällt (Versuch 19 und 22). Offensichtlich ist der Fehler in diesen beiden

[12]) Dipl.-Arbeit Gnoth: Technische Hochschule Breslau 1929.

Werten durch das Abspringen des Zapfens hervorgerufen worden.

Eine Betrachtung der Schliffbilder — die Bilder der verschiedenen Versuche mit dieser Legierung sind alle übereinstimmend — zeigt eine zweifache Art der Seigerung. Neben der innerkristallinen Seigerung hebt sich das Eutektoid $\alpha + \delta$ ab (Abb. 8).

Zahlentafel 3.

Versuch	Gas	Betrag in %			Beginn in °C			Effekte der Temperaturkurve	
		Schwindung vor der Ausdehnung	Ausdehnung	Gesamtschwindung	Schwindung vor der Ausdehnung	Ausdehnung	Hauptschwindung	1	2
14	H_2/A—A	0,175	0,048	1,58	1006	942	860	1050	—
15	H_2/H_2	—	0,17	1,36	—	1002	850	1058	1002
16	H_2/H_2—A . . .	?	(0,033)	1,51	—	—	—	1050	—
17	H_2/A—A	0,145	0,035	1,60	1000	922	855	1060	947

5. Legierung 5% Sn, 95% Cu.

Nach dem Zustandschaubild tritt eine Legierung dieser Konzentration während des Abkühlens aus der Schmelze bei 1055° in den Schmelzbereich ein. Bei 955° soll mit dem Schneiden der Soliduslinie die Erstarrung beendet sein. Nach den Meßergebnissen der Bronzen mit 10% Sn ist zu erwarten, daß auch hier eine Verschiebung des endgültigen Erstarrungspunktes entsprechend der Bildung eines instabilen Gleichgewichtes eintreten wird. Jedoch dürften die damit verbundenen Erscheinungen auf der Schwindungskurve ein geringeres Ausmaß annehmen als die der vorigen Versuchsreihe, da hier ein kleineres Schmelzintervall vorliegt.

× 100

Abbildung 8. Gefüge der Legierung mit 90% Cu.

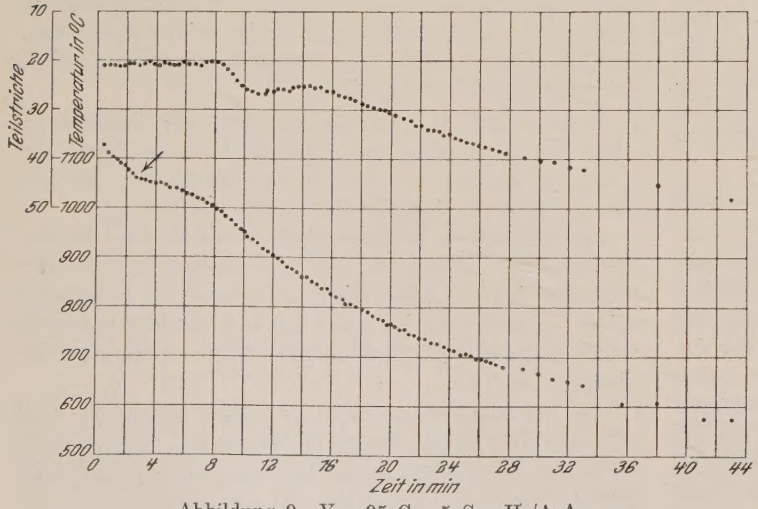

Abbildung 9. V_{17}, 95 Cu, 5 Sn, H_2/A-A.
(Temperaturen korrigiert.)

Von den folgenden Versuchen wurde je eine Messung ausgeführt. Versuch 15 wurde in Wasserstoff, die anderen Versuche in Argon gemessen. Zahlentafel 3 gibt die Resultate, Abb. 9 ein Beispiel für die Kurven.

Bei allen vier Versuchen ist der Eintritt in das Kristallisationsintervall auf den entsprechenden Temperaturkurven gut zu erkennen, er erfolgt zwischen 1050 und 1060°. Dagegen ist eine Erscheinung, die den Punkt der endgültigen Erstarrung betreffen könnte, meist nicht festzustellen.

Die bei der vorigen Versuchsreihe besprochenen Erscheinungen, besonders die der Ausdehnung, finden sich hier wieder, treten jedoch in geringerem Maße in Erscheinung. Der mittlere Wert der Ausdehnung ist 0,04%. Die Schwindung vor der Ausdehnung hat dagegen ungefähr denselben Wert beibehalten. Die Gesamtschwindung beträgt im Mittel 1,56%, wenn man von dem Wert des Versuches 15 absieht, bei dem eine Störung anzunehmen ist.

× 40

Abbildung 10. Gefüge der Legierung mit 95% Cu.

Das Schliffbild Abb. 10 zeigt nur noch Schichtkristalle, jedoch kein Eutektoid mehr.

6. Legierungen 4% Sn, 96% Cu und 2,5% Sn, 97,5% Cu.

Nach dem Zustandschaubild ist das Kristallisationsintervall für eine Bronze mit 4% Sn durch die Temperaturpunkte 1050 und 975° begrenzt, für eine Bronze mit 2,5% Sn durch die Temperaturpunkte 1068 und 1015°.

Die Zahlentafel 4 gibt die Ergebnisse, Abb. 11 ein Beispiel für die Kurven.

Versuch 26: 4% Sn, 96% Cu. Die Ausdehnung bei den Argonmessungen, die bei der Bronze mit 10% Sn ein starkes Maß zeigte und bei der Konzentration 5% Sn bedeutend kleiner auftrat, ist hier bei der weiteren Annäherung an die Kupferseite gleich Null geworden. Der Endpunkt dieser Horizontalen liegt bei 870 bis 860°. Die entsprechende Erscheinung ist auch auf der Wasserstoffkurve sichtbar, deren Ausdehnung bei 975° ihr Ende erreicht hat. Die Abkühlungskurven zeigen einen thermischen Effekt bei 1040 bis 1050°, entsprechend dem Eintritt in den Schmelzbereich. Ein Effekt, der auf völlige Erstarrung hindeutet, ist auf der unteren Kurve nicht ausgeprägt.

Die Gesamtschwindung beträgt 1,77%.

Versuch 18: 2,5% Sn. Daß die Schwindungskurve im Anfang nicht horizontal verlief, sondern etwas anstieg, lag daran, daß die Meßmarke durch Drehung ihren Winkel zum Objektiv änderte. Die Schwindung setzt bei 1010° ein, verläuft zunächst ziemlich steil und weist dann eine Abflachung auf. Diese Erscheinung entspricht der Ausdehnung bei den zinnreichen Konzentrationen. Auf der Abkühlungskurve ist der Eintritt in den Erstarrungsbereich bei 1068° deutlich ausgeprägt.

Die Schliffbilder bestätigen diese Erstarrungsvorgänge. Bei Versuch 26 tritt die Schichtkristallbildung in wesentlich schwächerem Maß auf als bei der Bronze mit 5% Sn, während Versuch 18 kaum noch sichtbare Seigerungen aufweist.

Die Gesamtschwindung von Versuch 18 beträgt 1,82%.

Zahlentafel 4.

Versuch	Gas	Messung	Betrag in %			Beginn in °C			Effekte der Temperaturkurve
			Schwindung vor der Ausdehnung	Ausdehnung	Gesamtschwindung	Schwindung vor der Ausdehnung	Ausdehnung	Hauptschwindung	
26	$H_2/\underline{H_2}—\underline{A}—\underline{A}$ . .	1. H_2	0,0	0,405	—	—	1020	860	1050
		2. A	0,23	0,0	—	975	920	860	1040
		3. A	0,29	0,0	1,77	1005	960	870	1040
18	$H_2/A—\underline{A}$	A	—	—	1,82	—	—	1010	1068

Deutung der Vorgänge bei Beginn der Schwindung, insbesondere der Ausdehnungen.

Auf Grund der Ergebnisse der besprochenen Versuche, die die Legierungen mit 10, 5, 4 und 2,5% Sn betreffen, ist es endlich möglich, eine Erklärung für den Beginn der Schwindungsvorgänge, die wesentlich von denen der vorher untersuchten Konzentrationen (40% Sn, Cu_3Sn, Cu_4Sn) abweichen, zu finden.

Wie schon bei der Besprechung der Legierung mit 10% Sn erwähnt ist, zeigen die Erstarrungen in Wasserstoff ein ganz anderes Bild als die in Argon. Daraus folgt ein sehr erheblicher Einfluß des Gases. Bei den Erstarrungen in Wasserstoff erfolgt bei der Legierung mit 10% Sn zunächst eine Ausdehnung, die zwischen 920 und 980° einsetzt. Die anschließende Schwindung beginnt ein wenig unter 800°. Hier zeigt sich auch auf der Abkühlungskurve ein Haltepunkt. Aber auch bei den Erstarrungen in Argon erscheint dieser Punkt besonders hervorgehoben. Auch hier setzt an dieser Stelle die eigentliche Schwindung ein, und hier ist ebenfalls ein ausgeprägter Effekt auf der Temperaturkurve zu finden. Von diesem Punkte an ist kein Unterschied mehr im Verlaufe der Schwindung in Wasserstoff- und in Argonatmosphäre festzustellen, so verschieden auch vorher der Schwindungsverlauf in beiden ausfällt. Alle diese Tatsachen und die erstaunliche Regelmäßigkeit in der Uebereinstimmung dieser Erscheinungen bei allen Erstarrungen — es liegen 28 Erstarrungskurven dieser einen Konzentration vor — lassen nur die eine Erklärung zu, daß hier der Punkt der völligen Erstarrung liegt. Nach dem Zustandschaubild von Bauer und Vollenbruck liegt dieser Punkt für eine Bronze mit 10% Sn bei 870°. Dies gilt jedoch nur, wenn die Bedingungen eines völligen Gleichgewichtes erfüllt sind. Wie wir schon früher erwähnt haben, ist die Einstellung des Gleichgewichtes von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängig.

Bei etwas über 1100° scheidet sich aus der Schmelze a mit 10% Sn der Mischkristall b aus (s. Abb. 1). Beim Sinken der Temperatur verschiebt sich nun die Konzentration der Schmelze von a in der Richtung nach c, die des Mischkristalles von b in der Richtung nach d. Wenn die Diffusion in den Mischkristallschichten, deren Zinngehalt beim weiteren Ausscheiden immer größer wird, mit genügend großer Schnelligkeit verläuft, dann werden die ausgeschiedenen Mischkristalle während ihrer Abscheidung homogen werden. Der Rest der Schmelze besitzt dann die Konzentration des Punktes c, und die Kristallisation ist im Punkt d beendet. Wenn aber die Diffusion nicht so schnell vor sich geht (und dieser Fall liegt hier vor), werden die folgenden Schichten der Mischkristalle zinnreicher sein als die erst ausgeschiedenen, und dementsprechend müssen auch die Schmelzen im Vergleich zum vorhin beschriebenen Kristallisationsverlauf bei derselben Temperatur zinnreicher sein. Die Konzentration der Restschmelze wird sich also entlang der Liquiduslinie über c hinaus verschieben nach dem Punkte e zu, die der Mischkristalle auf der Soliduslinie über d hinaus nach dem Punkte f zu. Da Bronzen dieser Zusammensetzung besonders stark zur Einstellung eines metastabilen Systems neigen, kann die Verschiebung bis zu den Punkten e und f gehen. Auf der durch diese Punkte gehenden Horizontalen findet aber eine Umsetzung der Schmelze mit den α-Mischkristallen in β-Mischkristalle statt. Diese Umsetzung wird natürlich hier nur teilweise eintreten. Die β-Mischkristalle zerfallen bei tieferer Temperatur in das Eutektoid (α + δ). Deshalb erscheint in den Schliffbildern dieses Eutektoid neben der Schichtkristallseigerung[13]).

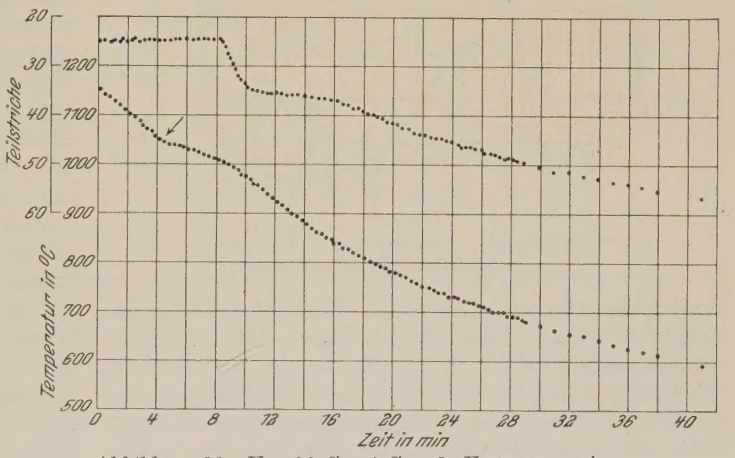

Abbildung 11. V_{26}, 96 Cu, 4 Sn. 3. Erstarrung: A.
(Temperaturen korrigiert.)

Bei dieser Horizontalen durch e und f liegt der Punkt der völligen Erstarrung in unseren Versuchen. Alle auffallenden Vorgänge auf der Schwindungskurve, die ja zeitlich vor diesem Punkte vor sich gehen, fallen demnach in das heterogene Zustandsgebiet mit Schmelze.

Bei der Betrachtung der Kurven, die den Schwindungsverlauf in Argon wiedergeben, sind es zwei verschiedene Vorgänge, die der Erklärung bedürfen. Da ist zunächst ein Absinken der Kurve, die Schwindung vor der Ausdehnung. Wir können diesen Vorgang der gewöhnlichen thermischen

[13]) Auch Bauer und Vollenbruck bestätigen das Auftreten von gesättigten α-Mischkristallen und Eutektoid (α + δ) in den Bronzen mit 8 bis 12% Sn.

Schwindung zurechnen. Daß dieser Effekt nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern in dem Bereich von 880 bis 940° verläuft, dürfte durch zwei Ursachen bedingt sein. Einmal ist der Temperaturausgleich längs der Rinne nicht vollkommen konstant, was sich besonders bemerkbar machen wird, wenn, wie hier, neben ausgeschiedenen Kristallen noch flüssige Schmelze vorhanden ist. Deshalb wird auch der Grad des Zusammenhaftens des Körpers und damit der Zeitpunkt, in dem der Haken des Meßstabes mitgenommen wird, verschieden sein. Auf der thermischen Kurve wird dagegen fast immer der Beginn der Erstarrung durch einen Knickpunkt bei der zu erwartenden Temperatur ausgedrückt, ist also nicht verschoben. Zum anderen ist damit zu rechnen, daß noch ein bestimmter Gehalt an Wasserstoff in der Bronze zurückgeblieben ist. Nach der Umschaltung auf Argon ist nicht mehr so viel Wasserstoff vorhanden, um eine Dilatation herbeizuführen. Wohl aber kann er ausreichen, um eine Kontraktion — eben die thermische Schwindung — zu verzögern. Ein Beweis hierfür ist in der Beobachtung zu erblicken, daß im allgemeinen die zweite Argonerstarrung eine höhere Temperatur für den Eintritt der Schwindung vor der Ausdehnung zeigt als die erste. Es ist einleuchtend, daß bei der zweiten Argonerstarrung weniger Wasserstoff vorhanden sein wird als bei der ersten.

In den Kurven der Messungen mit Argon folgt auf diese erste Schwindung eine Ausdehnung. Sie setzt durchschnittlich bei 870° ein, und sie reicht bis etwa 800°. Ihr

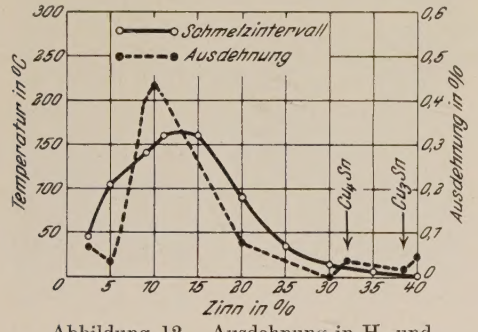

Abbildung 12. Ausdehnung in H_2 und Schmelzintervall der Cu-Sn-Legierungen.

Beginn fällt also ungefähr in den Temperaturbereich des Punktes d (Abb. 1). Man muß sich nun vorstellen, daß in die anfänglich gebildete Kruste die aus der Restschmelze zuletzt abgeschiedenen zinnreicheren Mischkristalle hineindiffundieren. Durch die hierdurch herbeigeführte Konzentrationsänderung wird gleichzeitig eine Veränderung der Dichte bedingt. Nach Bornemann und Sauerwald[14]) erfährt das spezifische Volumen bei einer Konzentrationsverschiebung nach der Zinnseite zu eine Vergrößerung. Diese Volumenvergrößerung kommt in der Dilatation von 870 bis etwas unterhalb von 800° zum Ausdruck. Die Größe dieses Effektes muß natürlich von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängen. Ihre Erhöhung würde den Konzentrationsunterschied zwischen Kruste und Restschmelze im allgemeinen vergrößern und somit auch entsprechend dem oben Gesagten eine stärkere Ausdehnung hervorrufen. Selbstverständlich ist während des ganzen Verlaufes der Ausdehnung die Tendenz zur thermischen Schwindung, die ja bereits vor der Ausdehnung eingesetzt hatte, weiter vorhanden, wird aber durch das größere Maß der Ausdehnung überlagert.

Hier sei noch einmal auf Versuch 28 aufmerksam gemacht. Beim Wiederaufheizen findet dort nach einer anfänglichen, sehr starken Dilatation trotz weiterem Anstieg der Temperatur eine Kontraktion statt. Diese verläuft in dem Temperaturbereich von 870 bis etwas unterhalb von 1000° und ist durch die Konzentrationsverschiebung nach der Kupferseite zu entsprechend der Linie d—b (Abb. 1) bedingt. Dieses reversible Verhalten der Legierung und besonders die Tatsache, daß die Kontraktion gerade bei 870° einsetzt, darf daher für unseren oben durchgeführten Gedankengang über die Deutung der Ausdehnung als Grundlage und Beweis angesehen werden, und somit kommt diesem Versuch eine erhebliche Wichtigkeit zu. Durch ihn wird zum erstenmal ein genauer Beweis für Volumen- und Längenänderung von Mischkristallen auf Grund von Konzentrationsänderungen im heterogenen Gebiet geführt. Das Ende der Vorgänge auf der Kurve bei der Wiederaufheizung ist durch die Menge und Lagerung der noch vorhandenen festen Bestandteile der Legierung gegeben. Es ist übrigens anzunehmen, daß beim Wiederaufheizen ein dem Gleichgewicht angenäherter Zustand vorhanden sein wird.

Jetzt ordnet sich auch die Verzögerung, die in den Kurven der Erstarrung in Wasserstoff während der Ausdehnung stattfindet, sinngemäß in diese Betrachtungsweise ein. Diese Erscheinung tritt nämlich in demselben Temperaturbereich zutage wie die Schwindung vor der Ausdehnung bei der Argonerstarrung. Sie muß also auch hier als eine Neigung zur thermischen Schwindung angesehen werden, die der durch den Wasserstoff hervorgerufenen Dilatation entgegengesetzt gerichtet ist. Sie kommt daher nicht zur vollen Auswirkung, sondern führt nur eine Kompensation der Ausdehnung herbei.

Für den weiteren Anstieg der Kurve muß außer der Wasserstoffausdehnung natürlich auch noch die durch Konzentrationsverschiebung hervorgerufene Dichteänderung geltend gemacht werden. Die Ausdehnung der Versuche im Wasserstoffstrom ist also von zwei verschiedenen Ursachen abhängig. Damit ist auch ihr höherer Betrag gegenüber den Versuchen mit Argon erklärt. Die Größe der durch den Wasserstoff herbeigeführten Ausdehnung hängt zunächst von der Beladung mit Wasserstoff ab. Diese Ausdehnung kommt dann durch den Gasdruck des noch nicht abgegebenen Gases aus dem Schmelzrest auf die äußere Kruste zustande. Außerdem wird der Grad der Diffusion, durch welche Aufnahme und Abgabe des Gases bestimmt wird, von großem Einfluß sein.

Die besprochenen Vorgänge hängen also durchaus von der Größe des Schmelzintervalles ab und müssen daher mit der Abnahme des Zinngehaltes weniger stark in Erscheinung treten. Auch bei den Legierungen mit 5,4 und 2,5 % Sn liegt der Punkt der endgültigen Erstarrung tiefer, als es der Aussage des Zustandschaubildes entspricht; er fand sich bei 5% Sn bei 850°, bei 4% Sn bei 860 bis 870°, bei 2,5% Sn bei 1010°. In diesen Legierungen tritt daher kein Eutektoid mehr im Schliffbild auf. Da die Erniedrigung des wirklichen Erstarrungspunktes mit der Abnahme des Zinngehaltes geringer wird, muß auch die Konzentrationsänderung der ausgeschiedenen Mischkristalle und die dadurch bedingte Dichteänderung in geringerem Maße auftreten. Sichtbar wird dies an der Verminderung der Ausdehnung und der Schichtkristallbildung (Abb. 9 und 11). Die Ausdehnung beträgt bei 5% Sn nur noch 0,04% und ist bei 4% Sn bereits gleich Null geworden, das heißt in Wirklichkeit ist auch hier eine Dilatation vorhanden, die aber bei 4% Sn gerade nur dazu ausreicht, um die Schwindung zu kompensieren, während sie bei 2,5% Sn nur eine Abflachung der abfallenden Schwindungskurve herbeiführt.

Abb. 12 stellt den Zusammenhang der Ausdehnungen mit der Größe des Schmelzintervalles her. Eine derartige Beziehung wurde bereits von Turner und Haughton[15]) auf-

[14]) Ztschr. f. Metallkde. 1922, Bd. 14, S. 145.

[15]) Journ. Inst. of Met. 6 (1911, II), S. 192.

gestellt. Auch dort findet sich ein Maximum der Ausdehnung bei 10% Sn, das dem größten Wert des Erstarrungsintervalles entspricht; ein zweites Maximum bei 30% Sn, das in der genannten Arbeit gefunden wurde, läßt sich jedoch nicht mit dem Schmelzintervall in Uebereinstimmung bringen und ist möglicherweise einem fehlerhaften Einfluß des technischen Schwindungsmessers zuzuschreiben. Nach den Versuchen der vorliegenden Arbeit wurde nur das Maximum bei 10 % Sn festgestellt, und damit ist die Uebereinstimmung zwischen der Größe des Erstarrungsintervalles und der Ausdehnung gegeben.

Nach neueren Untersuchungen über Seigerung[16]) wird Schmelze in die durch Volumenzusammenziehung bedingten Hohlräume zwischen den zuerst abgeschiedenen Randkristallen gesaugt, und infolge dieser Zinnanreicherung der Randzone kann eine Ausdehnung eintreten. Die hierin ausgedrückte Annahme einer Diffusion entspricht auch unseren Gedankengängen.

Zusammenstellung der Werte der Schwindung bei Bronzen.

Im folgenden (Abb. 13) ist ein Vergleich der hier gemessenen Gesamtschwindungen mit den Werten gegeben, die sich aus den Dichtemessungen[17]) berechnen lassen.

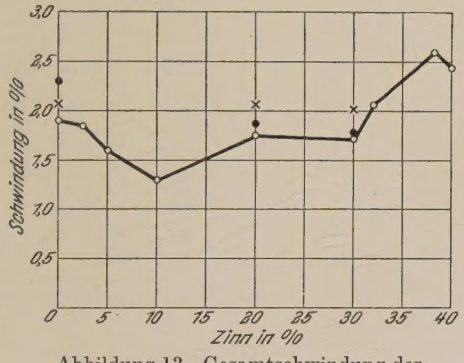

Abbildung 13. Gesamtschwindung der Cu-Sn-Legierungen.
——— beobachtet,
× • aus Dichte und Ausdehnungskoeffizienten berechnet.

Zur Vervollständigung der Kurve sind die Werte für 100, 80 und 70% Cu hinzugenommen worden, die aus früheren Arbeiten[1]) stammen. Im allgemeinen zeigen sich die Gesamtschwindungen bei Ausschaltung von großen Temperaturdifferenzen als berechenbar aus den Ausdehnungskoeffizienten.

Schwindungsmessungen mit weißem Roheisen.

Da frühere Messungen[18]) kein Ergebnis gezeitigt hatten, sollte festgestellt werden, ob die hier in sehr erheblichem Maße auftretenden Schwierigkeiten überwunden und damit einwandfreie Messungen ausgeführt werden können.

Als Material für die Vorversuche wurde ein etwas untereutektisches Eisen mit 3,8% Mn gewählt. Es ergab sich folgendes:

1. Das Eisen wurde grau infolge starker Siliziumaufnahme aus dem Quarzsand auf der Rinne.
2. Die von den Bronzemessungen übernommene Apparatur erwies sich als nicht stabil genug, der Meßstab war weich geworden, hatte sich auf dem Eisen umgebogen und war dann abgebrochen, so daß die Aufnahme einer Kurve unmöglich geworden war.
3. Das Eisen war auf der Rinne unter Schlackenbildung teilweise festgeklebt.
4. Es machte sich eine Entkohlung bemerkbar, die auf den Einfluß des Wasserstoffes zurückzuführen ist.

Aus diesen Erfahrungen heraus wurden verschiedene Aenderungen getroffen. Zur Vermeidung des Grauwerdens

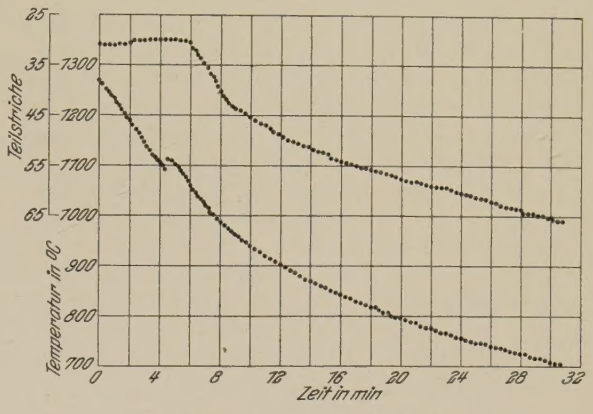

Abbildung 14. Weißes Roheisen.

wurde der Mangangehalt noch mehr erhöht (auf 5,2 %), um dadurch den Einfluß des aufgenommenen Siliziums zu kompensieren. Außerdem wurde die Abkühlungsgeschwindigkeit durch Aufdecken des Ofens vergrößert. Das Weichwerden und Umbiegen des Zapfens am Meßstab konnte durch stärkere Dimensionierung, eine Verschlackung durch eine etwas stärkere Sandschicht vermieden werden. Diese Maßnahmen führten zu einem vollen Erfolge. Es gelang, das Eisen weiß zu erhalten und die Messung aufzunehmen (Abb. 14).

Die Gesamtschwindung beträgt 2,08%, die Ausdehnung 0,031%. Die Analyse zeigt neben einer Entkohlung eine Siliziumaufnahme. Der Analysenbefund ergab:

	C	Si	Mn	P	S
vor dem Versuch	3,86	0,32	5,20	0,025	0,025
nach dem Versuch . . .	3,20	0,52	5,00	—	—

Damit ist der Beweis erbracht, daß auch weißes Roheisen in der Quarzapparatur einwandfrei gemessen werden kann.

Die hier gefundene Ausdehnung dürfte bei ihrem geringen Ausmaße nicht einem Wasserstoffeinfluß zuzuschreiben sein. Ob und wieweit sie durch eine Konzentrationsänderung des Mischkristalles — analog den Ergebnissen bei Bronze — oder durch andere Einflüsse bedingt ist, kann erst auf Grund weiterer, die einzelnen Faktoren berücksichtigender Untersuchungen ermittelt werden.

Zusammenfassung.

Es wurden Schwindungsversuche mit einer Reihe von Kupfer-Zinn-Legierungen unter Ausschaltung von Einflüssen der technischen Gießbedingungen mit variabler Abkühlungsgeschwindigkeit und in verschiedenen Gasatmosphären durchgeführt. Die Gesamtschwindungen lassen sich unter den vereinfachten Bedingungen mit guter Annäherung aus den Dichten bzw. Ausdehnungskoeffizienten berechnen. Unter diesen Bedingungen kommen in den Schwindungskurven die dem Zustandsdiagramm entsprechenden Zustandsänderungen gut zum Ausdruck. Im Mischkristallgebiet wurde eine Ausdehnung vor der Schwindung festgestellt, die mit der Größe des Schmelzintervalles ansteigt. Diese Ausdehnung wird als verursacht durch zwei verschiedene Umstände nachgewiesen. Erstens liegt ein Einfluß der Gasatmosphäre vor, Wasserstoff bewirkt im Gegensatz zu

[16]) Fraenkel und Gödecke: Ztschr. Metallkde. 21 (1929) S. 322.
[17]) Bornemann und Sauerwald: Ztschr. Metallkde. 14 (1922) S. 145.
[18]) Diplom-Arbeiten Kubik und Juretzek. Technische Hochschule Breslau.

Argon eine starke Ausdehnung. Zweitens treten Volumen- und Längenänderungen bei der Aenderung der Konzentration der Mischkristalle im heterogenen Gebiet auf. Die Eindiffusion von Zinn in die Mischkristalle führt eine Ausdehnung, eine Verminderung des Zinngehaltes, eine Zusammenziehung herbei. Ein Teil der Volumen- und Längenänderungen entspricht der reversiblen, ein Teil der irreversiblen Konzentrationsänderung der Mischkristalle.

Die Schwindung von weißem Roheisen wurde erstmalig einwandfrei gemessen.

Breslau, Technische Hochschule.

Lebenslauf.

Ich wurde in Borsigwerk (O.-S.) als Sohn des nachmaligen Generaldirektors und Kommerzienrates Hermann Boehm am 30. November 1900 geboren, besuchte das Vitzthumsche Gymnasium in Dresden, wo ich 1920 die Reifeprüfung ablegte. Zunächst studierte ich je zwei Semester an den Universitäten Marburg und München philosophische und allgemein-naturwissenschaftliche Fächer und bezog dann nach einem halben Jahr praktischer Tätigkeit die Technische Hochschule Breslau, um mich dem Studium der Eisenhüttenkunde zu widmen. Im Dezember 1927 legte ich die Diplomhauptprüfung ab und arbeitete seit Anfang 1928 an meiner Dissertationsarbeit über das Thema:

„Ueber die Schwindung von Legierungen“,

die ich Ende 1929 beendete.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Sauerwald, für die wertvolle Unterstützung, die er mir in hohem Maße zuteil werden ließ, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Friedrich Boehm.

Druck von A. Bagel Aktiengesellschaft in Düsseldorf.